Über

μ-α-Di-Phenyl-β-Methyl-Imidazole und Homologe.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Richard Witte
aus Osterode, Ostpr.

ACAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1901.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

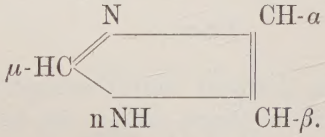
https://archive.org/details/IA41549202_0051

Einleitung.

Theoretisch lassen sich die beiden Stammsubstanzen der Diazole, d. h. Fünfringe mit 2 Stickstoffatomen, vom Pyrrol durch Ersatz einer Methingruppe derselben durch Stickstoff ableiten.

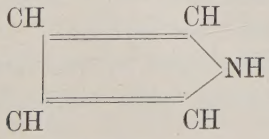
Bei dem Pyrazol erfolgt diese Substitution in α- oder Orthostellung zur Imidgruppe des Pyrrols; bei dem isomeren Glyoxalin dagegen in β- oder Metastellung.

Nachfolgende Formel giebt die jetzt allgemeine Bezeichnungsweise für die Nomenclatur der Derivate an:

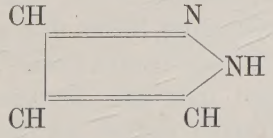


Die μ-Alkylderivate benennt man auch, da sie hauptsächlich aus Glyoxal mit Ammoniak und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als Glyoxaläthylin, Glyoxalpropylin etc.

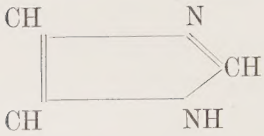
Fünfringe, die sich vom Pyrrol durch successiven Ersatz von Methin durch Stickstoff ableiten, sind folgende:



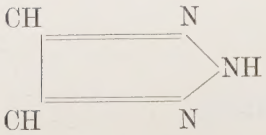
Pyrrol.



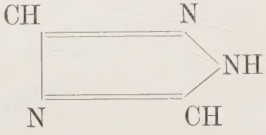
Pyrazol.



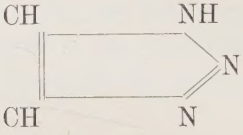
Imidazol (Glyoxalin).



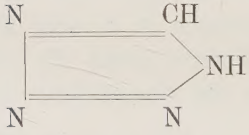
Osotriazol.



Triazol.



Pyrrodiazol.



Tetrazol.

Während im Pyrazol und Osotriazol die Stickstoffatome benachbart im Ringe stehen, ist beim Imidazol und Triazol ein Kohlenstoffatom dazwischen getreten.

Die basische Natur tritt bei allen diesen Verbindungen ziemlich zurück. Tetrazol besitzt überhaupt keine, Pyrrol nur sehr schwach basische Eigenschaften; Pyrazole haben nicht soviel Basizität wie Imidazole.

Die Chlorhydrate von Osotriazol und Pyrazol dissoziieren äusserst leicht; beim Eindampfen einer salzsauren Imidazollösung bleibt dagegen das Salz zurück.

Tetrazol reagiert sauer, Osotriazol und Pyrazol neutral, Imidazol (mit zum übrigen Stickstoff nicht benachbarter Imidgruppe) endlich alkalisch.

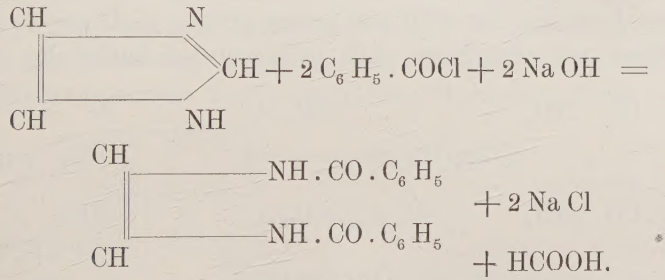
Alle sechs Azole geben Metallverbindungen, in welchen das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metall ersetzt ist; ebenso kann ein Austausch des Imidwasserstoffatoms gegen Alkylreste mittelst Jodalkyl erfolgen.

Nitrosamine konnten bei Pyrrol, Imidazol, Pyrazol und Osotriazol nicht erhalten werden.

Besonderes Interesse verdienen die Verschiedenheiten, welche die einzelnen Ringsysteme in ihrer Beständigkeit an den Tag legen.

Pyrazol bräunt sich bereits an der Luft, verharzt ausserordentlich leicht, wird durch Reduktionsmittel in Di- und Tetrahydroprodukte übergeführt und durch Hydroxylamin völlig aufgespalten.

Imidazol ist wesentlich beständiger, selbst gegen heisse Schwefelsäure. Acidylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten. Benzoylchlorid und Natronlauge bewirken eigentümlicher Weise schon bei 0° Spaltung in Carbonsäure und Dibenzoyldiamine:

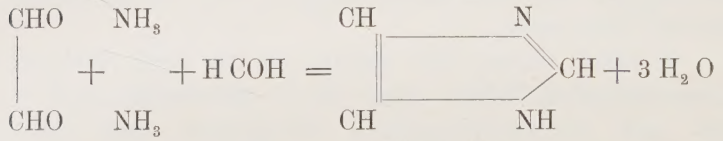


Ähnliche Beständigkeit scheint auch den stickstoffreicheren Azolen zuzukommen — die Karbonsäuren von Osotriazol, Triazol und Tetrazol werden durch Permanganat nicht, oder nur langsam angegriffen. Dagegen macht sich die Anhäufung von Stickstoff in diesen Ringen durch eine Neigung zum Verpuffen bemerklich, die, dem Imidazol und Pyrazol noch fehlend, bei Osotriazol, allerdings erst beim Überhitzen, bei Tetrazol aber im Verhalten der Metallsalze und zahlreicher Derivate deutlich hervortritt.

Der Stammkörper der Glyoxalingruppe (Imidazole), das mit dem Pyrazol isomere Glyoxalin wurde von Debus 1856[1] als Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Glyoxal entdeckt.

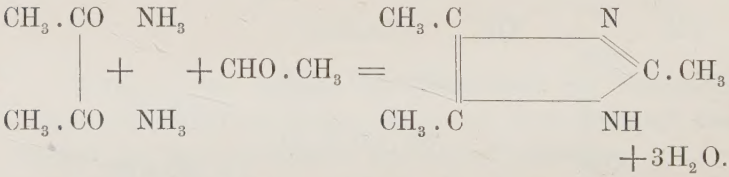
Die Bildung des Glyoxalins beruht auf teilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure.

Es geht folgender Ringschluss vor sich:



Glyoxalin.

In analoger Weise kommt man zu den Homologen des Glyoxalins, wenn man Glyoxal auf Ammoniak und homologe Aldehyde einwirken lässt, oder Glyoxal unter guter Kühlung mit wässrigen Aldehydammoniaken mischt, abdampft und destilliert. Das Glyoxal kann man bei dieser Reaktion durch Orthodiketone (Diacetyl, Benzil etc.) ersetzen und gelangt so zu trisubstituierten Imidazolen.



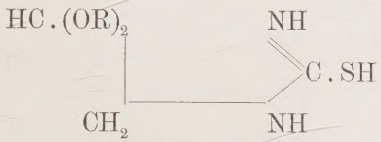
Verwandt mit dieser Reaktion ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel $R . CH_2 . NH_2$; aus Benzil mit Benzylamin entsteht Triphenyl-n-benzylglyoxalin, mit Äthylamin Diphenyl-μ-methyl-n-äthylglyoxalin.[2]

Aus Acetalyl- und Acetonyl-thioharnstoffen werden durch innere Kondensation Merkaptane von Glyoxalinen

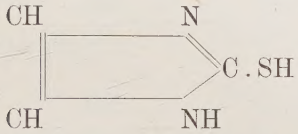
[1] Annal. 107. 199.

[2] B. 28; R. 302.

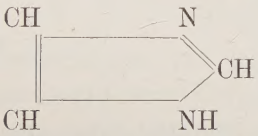
erhalten, die durch Oxydation unter Abspaltung von Schwefelsäure Glyoxaline liefern:[1]



Acetalylthioharnstoff.

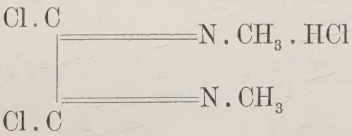


μ-Glyoxalinmerkaptan.

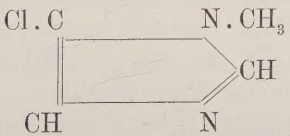


Glyoxalin.

Aus den Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigentümlicher Reaktion Chlorsubstitutionsprodukte von Glyoxalinen, die durch Reduktion Glyoxaline geben.[2]



Dimethyloximidchlorid.



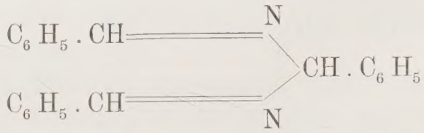
α-Chlor-n-methylglyoxalin.

Hydrobenzamid und ähnlich zusammengesetzte, aroma-

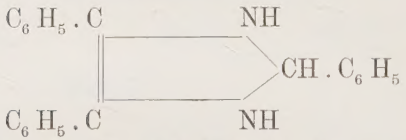
[1] B. 22, 1353; 25, 2354; 26, 2204.

[2] Annal. 214, 278.

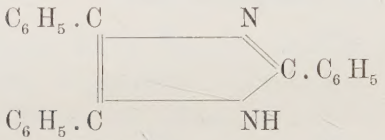
tische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Dihydroglyoxaline um, die leicht Glyoxaline liefern.



Hydrobenzamid.

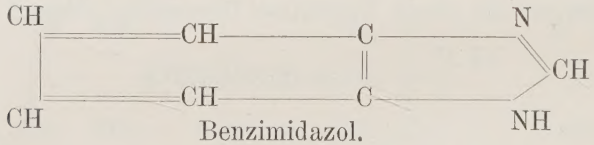


Amarin (Triphenyldihydroglyoxalin).

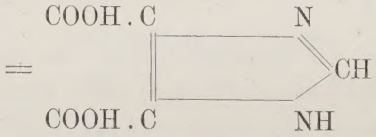


Lophin (Triphenylglyoxalin).

Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzimidazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.[1]



Benzimidazol.



Imidazoldicarbonsäure.

Die Glyoxalinhomologen sind starke Basen und giftig, und sind von Wallach 1876 genau untersucht worden.[2] Weppner[3] hat auf Veranlassung von Kunckell

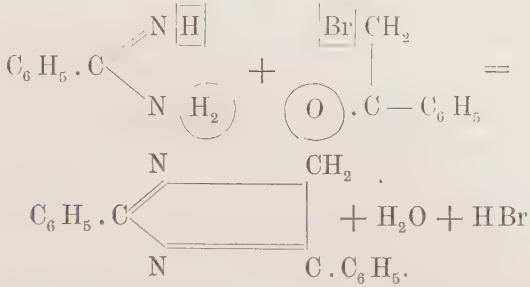
[1] Annal. 273, 339.

[2] A. 214, 137; 235, 236.

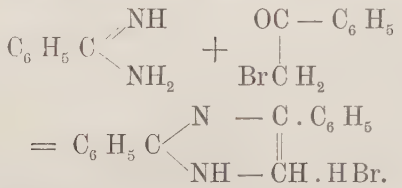
[3] Dissertation, Rostock 1899.

Glyoxaline hergestellt, indem er halogensubstituierte Ketone, z. B. Bromacetophenon auf Benzamidin einwirken liess.

Er legte der so entstandenen Verbindung eine andere Formel zu Grunde, indem er meinte, dass die Reaktion nach folgendem Schema verlaufen sei.



Weitere Untersuchungen von Kunckell haben aber ergeben, dass sich bei diesem Vorgang nur substituierte Imidazole bilden, die nach folgender Gleichung entstehen:



Mir wurde die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Brompropiophenon und Homologen auf Benzamidin zu untersuchen.

Die im experimentellen Teil zur Ausführung meiner Versuche angewandten Ketone stellte ich nach der Methode von Friedel-Craffts dar.

Brompropiophenon.

Wasserfreies Benzol und α-Brompropionylbromid in Schwefelkohlenstoff suspendiert, versetzte ich allmählich mit gepulvertem Aluminiumchlorid. Aus dem Reaktionsprodukt, welches ich durch Eingiessen in kaltes Wasser zersetzte, erhielt ich durch Ausschütteln mit Äther einen

öligen, braunen Rückstand, den ich, um einer Zersetzung vorzubeugen, der Destillation im luftverdünnten Raum unterwarf.

Bei 135—137° C. und 20 mm Druck ging eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, das gewünschte Keton, über.

Vom Propiophenon ausgehend, welches ich nach O. Pampel und G. Schmidt[1] herstellte, gewann ich auch Brompropiophenon[2], indem ich zu einer Lösung des Propiophenons in Eisessig ein Molekül Brom fügte und tüchtig umschüttelte.

Erstere Methode ist aber der letzteren wegen der schnelleren Herstellung und reicheren Ausbeute vorzuziehen.

p-Brompropionyltoluol.

Weisse, zarte Blättchen vom Schmelzpunkt 76—77°.

Bromäthyl-p-bromphenylketon.

Weisse Blättchen, welche bei 84—84,5° schmelzen.

Bromäthyl-p-chlorphenylketon.

Weisse, glänzende Blättchen, die bei 77,5° schmelzen.

Brompropionylcumol.

Eine braungelbe, klare Flüssigkeit, welche im Vakuum bei 20 mm Druck zwischen 160—180° siedet.

Brompropionyldiphenyl.

Ein weisses Krystallpulver, welches bei 79—80° schmilzt.

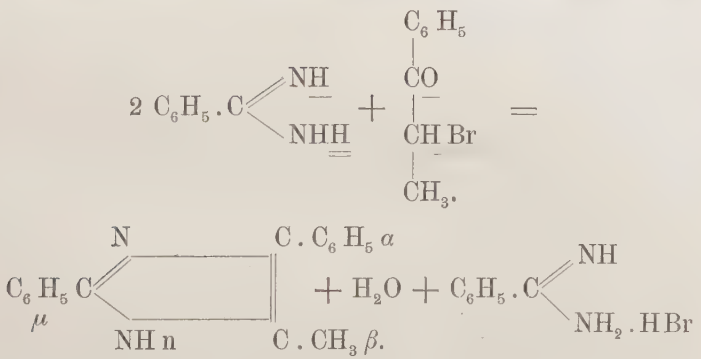
Brompropionyl-m-Xylol.

Hellgelbe Flüssigkeit, welche im Vakuum bei 20 mm Druck zwischen 160—163° siedet.

[1] B. 19. II. 2896.
[2] B. 22. II. 3250.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Brompropiophenon auf Benzamidin.



β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol.

5 g Benzamidinchlorhydrat löste ich in wenig lauwarmem Wasser — in heissem Wasser tritt leicht Zersetzung unter Rotfärbung ein —, brachte die Lösung in einen Schütteltrichter und versetzte sie mit konz. Natronlauge bis zur milchigen Trübung.

Hierauf schüttelte ich das freigewordene Benzamidin mit wenig Chloroform aus. Bei dem folgenden Versuch ist darauf zu achten, dass die Chloroformlösung möglichst wasserfrei ist, da die Einwirkung von Brompropiophenon auf Benzamidin nur in trockener Lösung energisch stattfindet.

In einem Erlenmeyer-Kolben fügte ich zu dieser Chloroformlösung 3 g Brompropiophenon. Die Reaktion trat sofort ein und nach ungefähr vierstündigem Erhitzen der Mischung am Rückflusskühler war sie beendet. Das anfänglich klare, durchsichtige Gemisch trübte sich sehr bald in Folge von Wasserabspaltung, und wurde zum Schluss der Reaktion gelb bis gelbrot. Nimmt man die doppelte Menge der Substanzen in Arbeit, so wird die Ausbeute nicht erhöht. Es resultierte nach dem Verdunsten des Chloroforms ein harziges, braunes Kondensationsprodukt, in welchem fast immer noch freies Keton vorhanden war, das sich durch seinen stechenden Geruch leicht erkennen liess. Anfangs strich ich das Rohprodukt auf Thonplatten, um es trocken resp. in festem Zustand zu erhalten, jedoch selbst bei längerem Aufbewahren im Exsikkator hinterblieb dieselbe zähe Masse. Zur Entfernung des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes wusch ich mit Wasser aus, liess eine Nacht unter Wasser stehen und trocknete alsdann auf Thonplatten. Nach Verlauf eines Tages war das Produkt ziemlich fest geworden, und trocknete bald auf einer Thonplatte.

Zur vollkommenen Reinigung kochte ich eine Lösung des Kondensationsproduktes in Benzol mit Kohle. Ich erhielt auf diese Weise einen weissen krystallinischen Körper, der aber stets durch anhaftendes Keton halogenhaltig war. Um die Verunreinigung zu entfernen, löste ich diese Krystalle in heissem Alkohol und setzte so viel Wasser hinzu, bis die Lösung milchig trübe wurde, erhitzte darauf nochmals, bis die Flüssigkeit sich wieder klärte und überliess dann dieselbe der Krystallisation.

Es schieden sich kleine, zarte, weisse, vollständig halogenfreie Nadeln aus, während die Verunreinigung in dem verdünnten Alkohol gelöst blieb.

Die Krystalle schmelzen bei 215 °, sind leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Chloroform, Benzol und Äther, vollständig unlöslich in verdünnten

Alkalilaugen und Wasser. Die Substanz ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

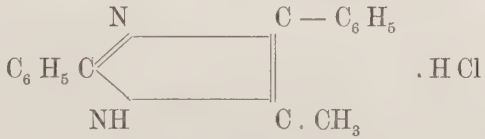
0,1384 g Substanz ergaben 0,4174 g CO_2 und 0,0778 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1440 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 18° und 767 mm 15,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2$ (Mol.-Gew. 234)	
C = 82,06 %	C = 82,23 %
H = 5,98 %	H = 6,24 %
N = 11,96 %.	N = 12,0 %.

Das salzsaure β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol



erhielt ich, indem ich die freie Base in wenig absolutem Alkohol löste, darauf mit viel wasserfreiem Äther versetzte und in diese Mischung trockene Salzsäure leitete.

Aus der ätherischen Lösung, die sich in einem mit Eiswasser gefüllten Gefäss befand, schied sich das Salz sofort in dicken, weissen Flocken ab.

Das frischgefällte und schnell auf Thonplatten abgesaugte Salz krystallisierte ich aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, um. Dieses Salz bildet weisse, zu Büscheln vereinte Nadeln vom Schmelzpunkt 280°, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser und Chloroform. Das Chlor wurde durch Titration mit 1/10 Normal-Natronlauge bestimmt.

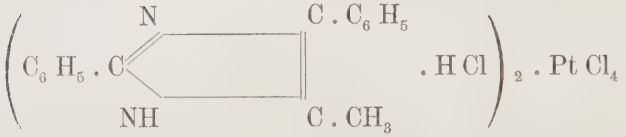
Analyse.

0,2053 g Substanz erforderten 7,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge entsprechend 0,026625 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_5N_2Cl$ (Mol.-Gew. 270,5)	
13,12 % Cl.	12,94 % Cl.

Zur Herstellung des

Platindoppelsalzes des β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazols



verwandte ich das salzsaure Salz und zwar löste ich letzteres in heissem Wasser und setzte dieser Lösung heisse Platinchloridlösung hinzu, da sich durch Hinzufügen kalter Platinchloridlösung das schwer lösliche, salzsaure Salz leicht ausscheiden kann.

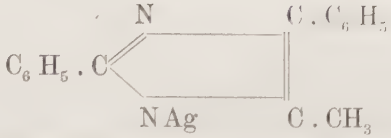
Das Doppelsalz schied sich sofort gelb aus. Auf Thonplatten abgesaugt und getrocknet krystallisierte es aus alkoholischer Lösung, der etwas Salzsäure hinzugefügt war, in kleinen gelben, glänzenden, durchsichtigen Prismen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Eisessig und Äther und zersetzt sich bei 220°.

Analyse.

0,1404 g Substanz ergaben 0,0307 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{32}H_{36}PtCl_6$ (Mol.-G. 877,5)	
22,16 % Pt.	21,86 % Pt.

Das β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol-Silber



entstand in Form eines voluminösen, weissen Niederschlages, wenn ich die alkoholische Lösung der Base erst mit wenig Ammoniak und dann mit Silbernitratlösung versetzte.

Das Salz musste schnell mit heissem Alkohol ausgewaschen, um eventuell freie Base zu entfernen, und dann rasch im Exsikkator, vor Licht geschützt, getrocknet werden.

Es zersetzt sich bei 185°. Zur Analyse wurde dasselbe vorher bei 100° getrocknet.

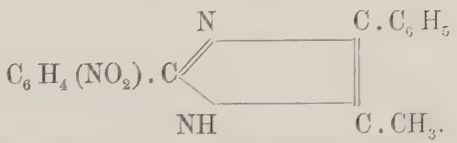
Analyse.

0,1835 g Substanz ergaben 0,0574 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}AgN_2$ (Mol.-Gew. 341)	
31,67 % Ag.	31,28 % Ag.

Dieses Silbersalz löst sich schwer in Chloroform und Eisessig.

Mononitroderivat des β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol.



2 g β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol trug ich in ca. 5 g rohe, gewöhnliche Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,38—1,4 ein. Schon in der Kälte löste sich die Substanz vollständig auf. Diese Lösung erwärmte ich ca. ½ Stunde auf 60°. Hierauf goss ich das klare, bräunliche Reaktions-

gemisch in mit Eisstücken abgekühltes Wasser; es schied sich das Nitroprodukt in hellgelben Flocken aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte die Mononitroverbindung in der Kälte hellgelb aus. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Sie zersetzten sich bei 225 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1340 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 17 ° und 773 mm 17,6 ccm feuchten Stickstoff.

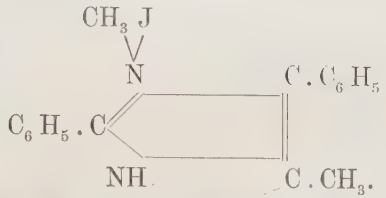
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{14} N_3 O_2$ (Mol.-Gew. 279)	
15,05 % N.	15,34 % N.

In welchen der beiden Phenylreste die Nitrogruppe eingetreten ist, habe ich nicht nachgewiesen.

Waren die im Wasser ausgeschiedenen Flocken des Rohproduktes braunrot, so war die Reaktion zu heftig verlaufen, d. h. die Salpetersäure hatte sich zu sehr erhitzt und ich erhielt dann nicht eine Mononitroverbindung, sondern jedenfalls ein Gemisch aus Mono- und Polynitroverbindungen, — denn die Analysen ergaben bedeutend zu hohen Stickstoffgehalt. — Dasselbe tritt auch ein, wenn die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure oder Nitriersäure vorgenommen wird. Meine Versuche, das Gemisch aus Mono- und Polynitroverbindungen zu trennen, schlugen alle fehl.

Ich musste also, um zu obigem Mono-Nitroderivat zu gelangen, genau die Temperatur, die Zeit und die Stärke der Säure einhalten.

β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol-Jodmethylat.



Die Anlagerung von Jodmethyl machte anfangs Schwierigkeiten. Ich versuchte sie zuerst dadurch zu bewerkstelligen, dass ich die Base in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl im Schiessrohr einschloss und dann auf 100—120° ca. 12 Stunden erhitzte. Auch bei niederer Temperatur und kürzerer Zeit erhielt ich immer dieselben Resultate, und zwar eine in tief-violetten Nadeln schon in der Kälte sich ausscheidende Substanz. Die Analysen ergaben immer einen viel zu hohen Jodgehalt, als bei Anlagerung von nur einem Molekül Jodmethyl gefunden werden konnte, woraus ich auf die Bildung eines Perjodides schloss. Ich liess also von dieser Methode ab und versuchte auf andere Weise zum Ziele zu gelangen.

Zu einer methylalkoholischen Lösung der Base gab ich Jodmethyl und erhitzte diese Mischung am Rückflusskühler im Sandbad ungefähr 4 Stunden lang. Nach dieser Zeit engte ich das Reaktionsgemisch, das hellgelb aussah, weit ein, nahm den Rückstand mit wenig Alkohol auf und goss Äther bis zur schwachen Trübung hinzu. Nach mehreren Stunden krystallisierten lange, weisse, durchsichtige Nadeln, welche sich teilweise zu Büscheln zusammensetzten, aus. Dieselben mussten vorsichtig und rasch getrocknet und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, weil sie sich am Licht sehr bald gelb färbten.

Sie waren leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Chloroform. Bei 65° zersetzt sich die Substanz unter Aufschäumen, die im Schmelzpunktsröhrchen zurückbleibende Masse schmilzt bei 255°.

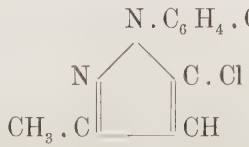
Jodbestimmung.

0,1708 g Substanz ergaben 0,1056 g Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{17} N_2 J$ (Mol.-Gew. 376)	
33,7 % J.	33,4 % J.

Einwirkung von Oxydationsmitteln, (Kaliumpermanganat und Chromsäure), auf β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazol.

A. Michaelis und Th. Sudendorf[1] haben durch Oxydation von p-Tolylchlorpyrazol in schwefelsaurer Lösung vermittelst Chromsäure 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-Bz-p-carbonsäure



hergestellt.

Ich versuchte die Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in saurer Lösung, ebenso mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu bewirken. Bei beiden Versuchen beobachtete ich, dass die Reagentien zu stark einwirkten; ich nahm daher die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vor.

Ich fügte 0,5 g des β-Methyl-α-μ-Diphenyl-Imidazols, welches ich vorher mit etwas Wasser angeschlemmt hatte, zu einer Lösung von 0,5 g Ätznatron in 25 g Wasser, erhitzte dieses Gemisch in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und versetzte allmählich mit einer Lösung von 0,6 g Kaliumpermanganat in 25 g Wasser. Die rote Farbe des Kaliumpermanganats verschwand anfangs schnell, sodass man eine Oxydation wahrnehmen konnte. Nach Zusatz fast der ganzen Menge der Kalium-

[1] B. XXXIII, 425.

permanganatlösung aber blieb die Rotfärbung auch selbst nach längerem Kochen. Hierauf fügte ich einige Tropfen Alkohol hinzu und liess eine Zeit lang stehen, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, filtrierte nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Braunstein ab, wusch diesen mit heissem Wasser aus und säuerte das zum Sieden erhitzte Filtrat mit konzentrierter Salzsäure an. Nach dem Erkalten filtrierte ich die ausgeschiedenen, weissen Flocken ab, wusch mit Wasser nach und trocknete auf dem Wasserbad. Die Substanz zeigte Reaktionen einer Säure und hatte einen Schmelzpunkt, der über 300° lag. Die Analyse dagegen ergab keine für irgend eine diesbezügliche Säure stimmenden Resultate.

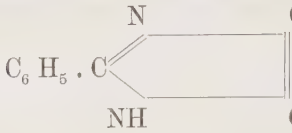
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1365 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3214 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{12} N_2 O_2$ (Mol.-G. 264)	
C = 72,7 %	C = 64,2 %
H = 4,5 %	H = 3,8 %.

Bei weiteren Oxydationsversuchen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich so geringe Ausbeuten, dass ich von einer nochmaligen Analyse absehen musste.

β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol.



Eine wässrige Lösung von 5 g Benzamidinchlorhydrat versetzte ich mit konz. Natronlauge bis zur milchigen Trübung und schüttelte das freigewordene Benzamidin mit Chloroform aus.

Zu letzterer Lösung fügte ich 3 g p-Methyl-α-Brompropiophenon und erhitzte diese Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Anfangs trübte sich das Gemisch infolge von Wasserabspaltung, später traten ölige, braune Tropfen auf. Nach vierstündigem Erhitzen verdampfte ich die Chloroformlösung in einer Porzellanschale zur Trockne und behandelte, wie oben erwähnt, das rohe Kondensationsprodukt wiederholt mit Wasser, um das überschüssige bromwasserstoffsaure Benzamidin zu entfernen. Nach mehrmaligem Auswaschen resultierte eine klebrige, hellgelbe Masse, die ich zum Trocknen auf Thonplatten strich. Das trockene, unreine Kondensationsprodukt löste ich nun in heissem Alkohol, setzte bis zur milchigen Trübung Wasser hinzu und erhitzte nochmals bis zur Klärung. Es fiel eine weisse, körnig-krystallinische Masse aus, während das unveränderte Keton in Lösung blieb.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielt ich eine rein weisse, halogenfreie Verbindung. Dieses β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in wässrigen Alkalien und schmilzt bei 219°. Auch diese Verbindung ist nicht mit überhitzten Wasserdämpfen überzutreiben.

Analyse.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

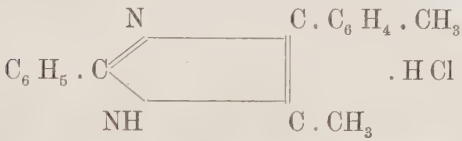
0,1494 g Substanz ergaben 0,4518 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1763 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 10° und 754 mm 16,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{16} N_2$ (Mol.-Gew. 248)	
C = 82,3 %	C = 82,47 %
H = 6,5 %	H = 6,78 %
N = 11,2 %.	N = 11,06 %.

Das salzs. Salz vorgenannter Base



erhielt ich, indem ich in eine wasserfreie, ätherische Lösung trockenes Salzsäuregas leitete. Unter Erwärmen der Lösung schied sich ein weisser Niederschlag aus, der allmählich breiige Konsistenz annahm.

Nach dem Erkalten filtrierte ich denselben ab und trocknete ihn auf Thonplatten.

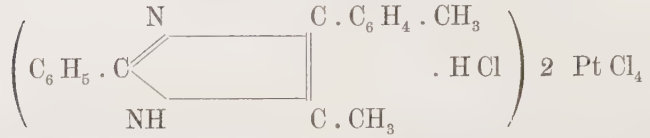
Das salzsaure Salz krystallisierte aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, in sehr feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln aus, welche bei 260° schmelzen.

Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Chloroform. Die Salzsäure bestimmte ich titrimetrisch, indem ich die Substanz mit kaltem Wasser übergoss, Phenolphtaleïn als Indikator hinzufügte, hierauf erhitzte und mit 1/10 Normal-Natronlauge titrierte.

0,2514 g Substanz verbrauchten 8,7 ccm 1/10 Normal-Natronlauge, entsprechend 0,030885 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{17} N_2 Cl$ (Mol.-G. 284,5)	
12,47 % Cl.	12,28 % Cl.

Das Platindoppelsalz des β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazols



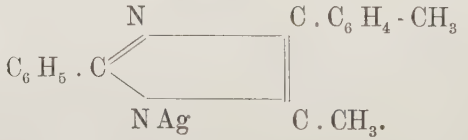
schied sich auf Zusatz von Platinchloridlösung zu einer heissen Lösung des salzsauren Salzes in gelben Flocken aus. Dieselben filtrierte ich ab, trocknete und krystallisierte sie aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, um. Das Doppelsalz löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, garnicht in Eisessig und Äther und bildet goldgelbe, kleine, durchsichtige Krystalle, die sich bei 210° zersetzen.

Analyse.

0,2773 g Substanz ergaben 0,0589 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34} H_{34} N_4 Pt. Cl_6$ (M.-G. 905,5)	
21,47 % Pt.	21,24 % Pt.

Silbersalz des β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazols.



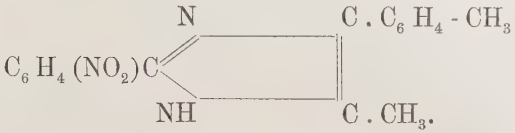
Leicht und mit guter Ausbeute erhielt ich dieses Silbersalz auf folgende Weise: 0,5 g β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol löste ich in Alkohol, versetzte mit 2 — 3 Tropfen Ammoniak und gab dieser Mischung wässrige, salpetersaure Silberlösung zu. Es schied sich das Silbersalz weiss, voluminös aus. Ich filtrierte den Niederschlag ab und wusch den Rückstand mit heissem Alkohol aus. Diese Substanz zersetzt sich bei 200°, ist löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Alkohol und Wasser. Zur Analyse wurde das Silbersalz bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1870 g Substanz ergaben 0,0565 g Silber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}N_2Ag$ (Mol.-Gew. 355)	
30,42 % Ag.	30,21 % Ag.

Mononitroderivat des β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazols.



Auch auf dieses Imidazol wirkt Salpetersäure leicht ein.

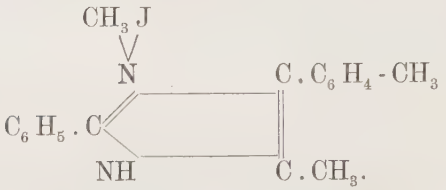
Zur Herstellung eines Mononitroderivates löste ich das β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol in gewöhnlicher Salpetersäure, erwärmte diese Lösung ungefähr eine halbe Stunde lang auf ca. 60 ° und goss dieselbe darauf in kaltes Wasser. Hierbei fiel das Nitroprodukt in gelblichen Flocken aus. Diese wurden abfiltriert, abgesaugt und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das entstandene hellgelbe, körnig krystallinische Produkt löste sich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, war fast unlöslich in Wasser und schmolz unter Zersetzung bei 240 °. Auch bei der Herstellung dieses Nitroderivates musste ich genau nach der oben angegebenen Methode verfahren, da ich sonst ein Gemisch von Mono- und Polynitroverbindungen erhielt.

Stickstoffbestimmung.

0,1034 g Substanz ergaben bei 16 ° und 757 mm 13,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (Mol.-Gew. 293)	
14,3 % N.	14,4 % N.

β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol-Jodmethylat.



Die Anlagerung eines Moleküls Jodmethyl ging glatt vor sich, als ich das β-Methyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol in Methylalkohol mit Jodmethyl längere Zeit auf dem Sandbad erhitzte. Bei dieser Manipulation hinterblieb eine klare Flüssigkeit, die ich zunächst beinahe bis zur Trockene eindampfte, darauf mit wenig Alkohol aufnahm und bis zur Trübung Äther zusetzte. Nach mehreren Stunden krystallisierten lange, weisse Nadeln aus, die, vor Licht geschützt, getrocknet werden mussten, da sie sich leicht violett färbten. Das Jodmethylat ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Chloroform. Bei 190° sintert es und schmilzt dann bei 282°.

Analyse.

I. Jodbestimmung.

0,1682 g Substanz ergaben 0,1024 g AgJ.

II. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1479 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, 0,2991 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.

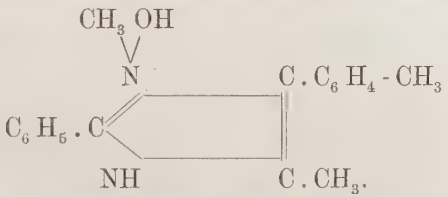
III. Stickstoffbestimmung.

0,1628 g Substanz ergaben bei 12° und 766 mm 10,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{19}N_2J$ (Mol.-Gew. 390)	
C = 55,38 %	C = 55,15 %
H = 4,88 %	H = 5,28 %
N = 7,18 %	N = 7,24 %
J = 32,56 %.	J = 32,90 %.

Um das Jodatom des Jodmethylats durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, liess ich feuchtes Silberoxyd auf eine alkoholische Lösung des ersteren einwirken, und zwar schüttelte ich die Mischung eine halbe Stunde. Das Filtrat dampfte ich bis auf eine geringe Menge ein, filtrierte das ausgeschiedene Silberoxyd ebenfalls ab und versetzte dann mit Äther. Es schieden sich an den Wandungen des Gefässes weisse Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 223—224° hatten, sich nicht in Natronlauge lösten und auch keine Halogenreaktion zeigten.

Wäre das Jodatom durch Hydroxyl ersetzt worden, so hätte die Verbindung folgende Konstitution haben müssen:

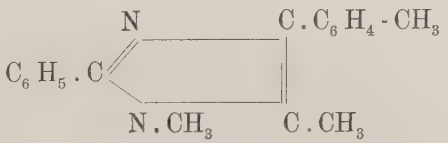


Die Analyse ergab jedoch, dass diese neue Verbindung keinen Sauerstoff, sondern nur Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff enthält.

Intermediär wird jedenfalls das Hydroxylderivat entstanden sein; der Äther hat aber, wie schon Bamberger[1] bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesen hat, ein Molekül Wasser entzogen und so ist eine N-methylierte Base gebildet.

Die Methylgruppe ist mit dem Stickstoffatom der Imidgruppe in Bindung getreten, so dass ich auf diese Weise

β-n-Dimethyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazol



erhalten habe.

[1] Annal. 273.

Analyse.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1503 g Substanz ergaben 0,4557 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

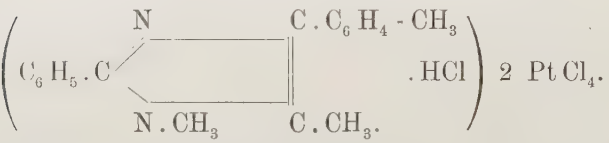
II. Stickstoffbestimmung.

0,0951 g Substanz ergaben bei 16° und 750 mm 8,9 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}N_2$ (Mol.-Gew. 262)	
C = 82,5 %	C = 82,69 %
H = 6,8 %	H = 7,1 %
N = 10,7 %.	N = 10,6 %.

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit obiger Annahme lieferte mir das

Platindoppelsalz des β-n-Dimethyl-α-p-Tolyl-μ-Phenyl-Imidazols



Eine geringe Menge letzterer Base löste ich in Alkohol, leitete trockenes Salzsäuregas ein und fügte hierzu erwärmte, wässrige Platinchloridlösung.

Es schieden sich nach mehreren Stunden goldgelbe, durchsichtige Krystalle ab, welche leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser waren und sich bei 215° unter Aufschäumen zersetzten.

Analyse.

Platinbestimmung.

0,1882 g Substanz ergaben 0,0388 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{36}H_{38}N_4PtCl_6$ (Mol.-Gew. 933)	
20,8 % Pt.	20,6 % Pt.

Einwirkung von Bromäthyl-p-bromphenylketon auf Benzamidin.

Zu einer wasserfreien Chloroformlösung von Benzamidin, welches ich ebenso, wie oben erwähnt, aus 5 g Benzamidinchlorhydrat gewonnen hatte, fügte ich 3 g Bromäthyl-p-bromphenylketon hinzu und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade 4 Stunden am Rückflusskühler. Die Einwirkung beider Körper machte sich bald durch die Trübung, resp. Wasserabspaltung des Kolbeninhalts bemerkbar. Nach 4 Stunden war die Reaktion beendet. Ich verdampfte das Chloroform auf dem Wasserbad und wusch die zähe, gelbe Masse, um sie vom bromwasserstoffsauren Amidin zu befreien, öfters mit heissem Wasser aus. Den bröckeligen Rückstand trocknete ich auf Thonplatten. Die Reinigung vollzog ich ebenso, wie bei den vorher angeführten Verbindungen, indem ich das Rohprodukt mehrmals aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisierte.

Das β-Methyl-α-p-Bromphenyl-μ-Phenyl-Imidazol

stellt weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 224 °, löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, Äther, Chloroform, garnicht in wässrigen Alkalien und Wasser.

Analyse.

I. Stickstoffbestimmung.

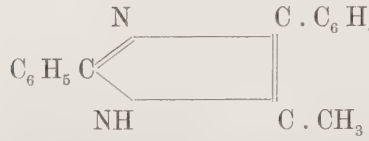
0,1772 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 22 ° und 765 mm 13,8 ccm feuchten Stickstoff.

II. Brombestimmung.

0,1634 g Substanz ergaben 0,0984 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}N_2Br$ (Mol.-Gew. 312,8)	
8,95 % N	8,74 % N
25,51 % Br.	25,59 % Br.

Das salzsaure β-Methyl-α-p-Bromphenyl-μ-Phenyl-Imidazol



erhielt ich, indem ich die Base in wasserfreiem Äther löste und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas leitete.

Das gewünschte Salz schied sich sofort in dicken, weissen Flocken ab; diese wurden auf Thonplatten getrocknet und aus einer alkoholischen Lösung in Form eines körnig krystallinischen, weissen Pulvers erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser und schmilzt bei 280°.

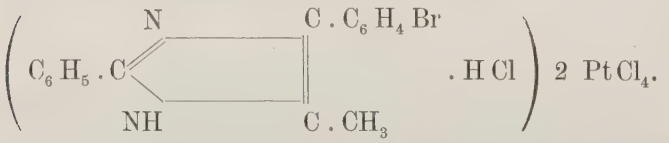
Analyse.

0,2863 g Substanz brauchten 8,0 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge entsprechend 0,02840 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2BrCl$ (Mol.-Gew. 349,3)	
10,16 % Cl.	9,92 % Cl.

Aus obiger Verbindung stellte ich

das Platindoppelsalz



her, indem ich zu einer wässrigen Lösung heisse Platinchloridlösung setzte. Die ausgeschiedenen gelben

Flocken krystallisierte ich aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, um.

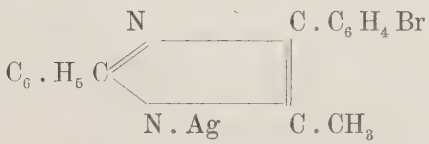
Das Platindoppelsalz bildet goldgelbe, kleine Täfelchen, welche sich bei 205° unter Aufschäumen zersetzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Eisessig und Äther.

Analyse.

0,2936 g Substanz ergaben 0,0556 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{32}H_{28}N_4Br_2PtCl_6$ (Mol.-Gew. 1035,1)	
18,79 % Pt.	18,93 % Pt.

Das Silbersalz des β-Methyl-α-p-Bromphenyl-μ-Phenyl-Imidazols



erhielt ich auf folgende Weise:

In einem Reagensglas versetzte ich eine alkoholische Lösung der freien Base mit wenig Ammoniak und fügte zu dieser Mischung wässerige, salpetersaure Silberlösung im Überschuss hinzu. Das Silbersalz fiel weiss aus, es muss, vor Licht geschützt, aufbewahrt werden.

Das Salz ist löslich in Chloroform, Eisessig, unlöslich in Alkohol und Wasser und zersetzt sich bei 215°.

Zur Analyse muss es bei 100° getrocknet werden.

Analyse.

Silberbestimmung.

0,2625 g Substanz ergaben 0,0672 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_2Ag$ (Mol.-Gew. 419,8)	
25,72 % Ag.	25,6 % Ag.

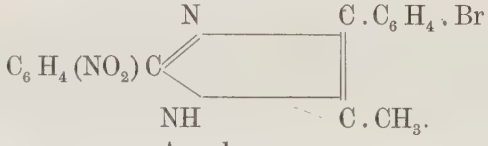
Von weiteren Derivaten des β-Methyl-α-p-Bromphenyl-μ-Phenyl-Imidazols stellte ich noch eine Mononitroverbindung her.

Die Darstellung gestaltete sich allerdings anders, wie bei den vorher beschriebenen Nitroprodukten. Hier löste ich die Base in gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure und überliess diese Lösung ca. 3 Stunden sich selbst.

Die Nitrierung ging unter Erwärmen, Aufsteigen von Blasen und Braunfärbung vor sich.

Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser schied sich die Nitroverbindung sofort ab. Aus stark verdünntem Alkohol fiel dieselbe gelb, körnig aus. Sie löste sich leicht in Alkohol, Eisessig und absolutem Äther, schwer in Chloroform und schmolz unter Zersetzung bei 247 °.

Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht nachgewiesen. Jedenfalls wird dieselbe in den Phenyl- und nicht Bromphenyl-Rest eingetreten sein, so dass ich für die Verbindung folgende Konstitution annehme:



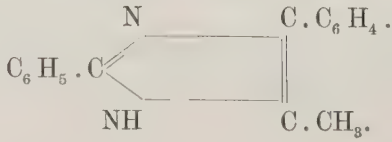
Analyse.

Stickstoffbestimmung.

0,1476 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, bei 22 ° und 755 mm 16,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{12} N_3 O_2 Br$ (Mol.-Gew. 357,8)	
11,73 % N.	11,98 % N.

β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazol.



3 g Bromäthyl-p-Chlorphenylketon fügte ich zu einer Chloroformlösung von Benzamidin, welches ich, wie oben schon angegeben, aus 5 g salzsaurem Benzamidin erhielt und erhitzte diese Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaktion verlief wie bei den vorhergehenden Kondensationsprodukten. Nach ungefähr vier Stunden goss ich das Reaktionsprodukt in eine Porzellanschale und verdampfte das Chloroform. Es resultierte eine dicke, breiige, gelbe Masse, welche ich so lange mit Wasser auswusch, bis sie bröckelig wurde, und trocknete sie dann auf Thonplatten. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt kochte ich zuerst in Benzol mit Tierkohle aus, liess dann auskrystallisieren und, da die auf diese Weise erhaltenen Krystalle nicht rein weiss waren, so löste ich dieselben nochmals in weit verdünntem Alkohol. In der Kälte schieden sich weisse, weiche, wollige Nadeln aus. Dieses β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazol hat einen Schmelzpunkt von 218°, und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in wässrigen Alkalien und Wasser.

Analyse.

I. Chlorbestimmung.

0,2584 g Substanz ergaben 0,136 g Ag Cl.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1772 g Substanz ergaben bei 18° und 760 mm, mit Kupferoxyd verbrannt, 16,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{13} N_2 Cl$ (Mol.-Gew. 268,5)	
13,22 % Cl	13,01 % Cl
10,43 % N.	10,68 % N.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine wasserfreie, ätherische Lösung obiger Base erhielt ich

das salzsaure β-Methyl-α-p-chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazol

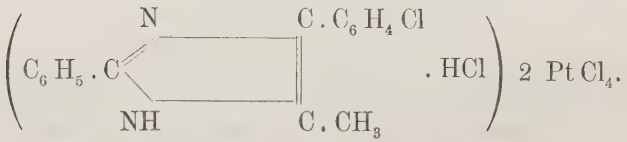
Es schied sich weissflockig aus und wurde nach dem Trocknen auf Thonplatten aus Alkohol umkrystallisiert. Es sind weisse, feine, kleine Nadeln, zu Büscheln vereint, welche bei 270° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform und Wasser lösen.

Analyse.

Die Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt, und zwar brauchten 0,2614 g Substanz 8,4 ccm 1/10 Normal-Natronlauge zur Sättigung, entsprechend 0,02982 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$ (Mol.-Gew. 305)	
11,64 % Cl.	11,41 % Cl.

Das Platindoppelsalz



fiel auf Zusatz von heisser Platinchloridlösung zu einer wässrigen, heissen Lösung des salzsauren Salzes in gelben Flocken aus. Diese wurden nach dem Erkalten abfiltriert, auf Thonplatten getrocknet und aus Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt war, umkrystallisiert.

Es sind goldgelbe, kleine Täfelchen, welche sich bei 203° unter Aufschäumen zersetzen.

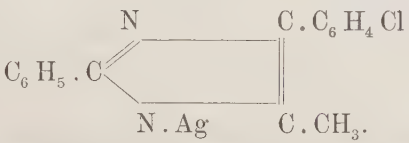
Alkohol und Wasser lösen dieselben leicht, Eisessig und Äther dagegen nicht.

Analyse.

0,2740 g Substanz ergaben 0,0558 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{32} H_{28} N_4 Cl_8 Pt$ (Mol.-Gew. 946,5)	
20,54 % Pt.	20,36 % Pt.

β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazolsilber.



Etwas β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazol, in Alkohol gelöst, versetzte ich mit wenig Ammoniak und fügte zu dieser Mischung eine wässrige Silbernitratlösung hinzu. Es schied sich das Silbersalz voluminös weiss aus. Dieses filtrierte ich schnell ab, wusch es mit heissem Alkohol aus und trocknete es auf Thonplatten. Es löst sich in Chloroform und Eisessig, ist unlöslich in Alkohol und Wasser und zersetzt sich bei 200 °.

Bei längerem Aufbewahren färbt es sich braun bis schwarz, schneller noch geht diese Zersetzung vor sich, wenn man das Salz feucht dem Licht aussetzt.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100 ° getrocknet.

Analyse.

0,2009 g Substanz ergaben 0,0571 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{12} N_2 Cl Ag$ (Mol.-Gew. 375,5)	
28,76 % Ag.	28,42 % Ag.

Einwirkung von Salpetersäure auf β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazol.

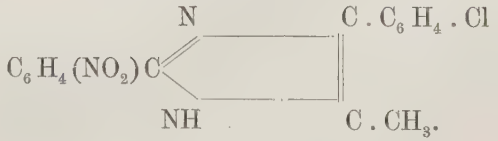
Zur Nitrierung des β-Methyl-α-p-Chlorphenyl-μ-Phenyl-Imidazols löste ich dasselbe kalt in gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure. Die Reaktion ging sofort unter Erwärmen und Aufsteigen von Blasen vor sich. Nach ca. drei Stunden goss ich dieses Gemisch in möglichst viel kaltes Wasser, wobei sich das Nitroprodukt in hellgelben Flocken ausschied. Diese filtrierte ich ab, trocknete auf Thonplatten und krystallisierte sie aus stark verdünntem Alkohol um. Die Nitroverbindung fiel körnig aus, zersetzte sich bei einer Temperatur von 245—250° und löste sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, fast gar nicht in Wasser. Die Ausbeute war im Verhältnis zur angewandten Substanz nur gering.

Stickstoffbestimmung.

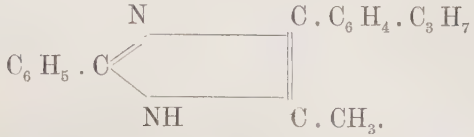
0,1942 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 20° und 769 mm 22,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}N_3ClO_2$ (Mol.-Gew. 313,5)	
13,4 % N.	13,27 %.

Auch hier glaube ich folgende Konstitution annehmen zu dürfen:



Einwirkung von Brompropionyl-Cumol auf Benzamidin.



Zu einer Chloroformlösung von Benzamidin, welches ich ebenso, wie oben erwähnt, aus 5 g salzsaurem Benzamidin gewonnen hatte, fügte ich 3 g des Ketons und erhitzte diese Mischung 4 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Verdampfen des Chloroforms und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser erhielt ich ein gelbes, noch unreines Kondensationsprodukt. Dasselbe krystallisierte ich aus verdünntem Alkohol um und erhielt so kleine weisse Nadeln, welche bei 212° schmelzen.

Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform.

Analyse.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1266 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3852 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1948 g Substanz ergaben bei 22° und 766 mm 17,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19} H_{20} N_2$ (Mol.-Gew. 276)	
C = 82, 6 %	C = 82,97 %
H = 7,25 %	H = 7,31 %
N = 10,15 %.	N = 10,03 %.

Bei meinen bisher angeführten Versuchen hatte ich nur Brompropiophenon oder Derivate desselben zur Imidazolbildung verwendet.

Bei allen diesen Substanzen ging die gewünschte Umsetzung glatt von statten. Auch das Brompropionyl-Diphenyl ist, wie ich in folgendem zeige, für diese Reaktion mit Erfolg verwendbar.

Die Reaktion bei der Darstellung des

β-Methyl-α-p-Diphenyl-μ-Phenyl-Imidazols

verlief ebenso glatt wie bei den früher erwähnten Verbindungen. Auch hier liess ich 3 g Brompropionyl-Diphenyl auf eine Chloroformlösung von Benzamidin einwirken und zwar erhitzte ich das Gemisch 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad.

Es resultierte nach dem Verdunsten des Chloroforms und Auswaschen mit Wasser eine dicke, harzige, ziemlich weisse Masse, die aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, rein weisse Nadeln darstellte, deren Schmelzpunkt bei 128° lag.

Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und Äther.

Analyse.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2039 g Substanz ergaben 0,639 g CO_2 und 0,1163 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1582 g Substanz ergaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 13° und 766 mm 12,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22} H_{18} N_2$ (Mol.-Gew. 310)	
C = 85,16 %	C = 85,46 %
H = 5,8 %	H = 6,33 %
N = 9,04 %.	N = 8,95 %.

Das salzsaure β-Methyl-α-p-Diphenyl-μ-Phenyl-Imidazol

erhielt ich ebenfalls leicht. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich weisse, wollige Fäden oder Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 300° lag. Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Chloroform.

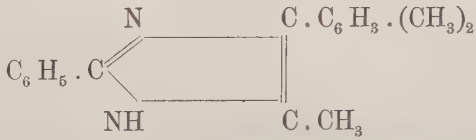
Analyse.

0,2027 g Substanz verbrauchten 5,7 ccm 1/10 Normal-Natronlauge entsprechend 0,020235 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22} H_{19} N_2 Cl$ (Mol.-Gew. 346,5)	
10,24 % Cl.	9,9 % Cl.

Dass ein Substituent im Kern des Brompropiophenons — mag dieser Substituent ein Halogen oder Fettkohlenwasserstoffradikal oder auch aromatischer Abstammung sein — die Reaktion mit Benzamidin nicht beeinträchtigt, habe ich oben bewiesen. Ebenso leicht geht die Kondensation mit einem zweifach substituierten Brompropiophenon, z. B. dem Brompropionyl-m-Xylol, vor sich, was aus Folgendem ersichtlich ist.

Um das β-Methyl-α-m-Xylyl-μ-Phenyl-Imidazol



zu erhalten, liess ich 3 g Brompropionyl-m-Xylol auf eine Chloroformlösung von Benzamidin — aus 5 g salzsaurem Benzamidin gewonnen — auf dem Wasserbad am Rückflusskühler einwirken.

Nach ungefähr 4 Stunden war die Reaktion beendet. Nach dem Auswaschen mit Wasser krystallisierte ich das Rohprodukt aus stark verdünntem Alkohol um und erhielt weisse, glänzende Nadeln, die bei 207 ° schmolzen. Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Äther.

Analyse.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1795 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5433 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.

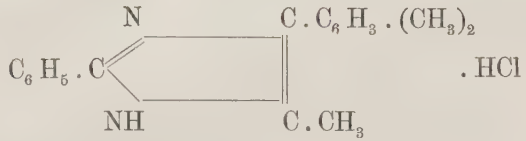
II. Stickstoffbestimmung.

0,1862 g Substanz ergaben bei 21 ° und 769 mm 18,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}N_2$ (Mol.-Gew. 262)	
C = 82,44 %	C = 82,54 %
H = 6,87 %	H = 7,05 %
N = 10,69 %.	N = 10,97 %.

Indem ich in eine wasserfreie, ätherische Lösung obiger Base unter Kühlung trockenes Salzsäuregas leitete, erhielt ich das

salzsaure β-Methyl-α-p-Xylyl-μ-Phenyl-Imidazol



in Form eines weissen Pulvers.

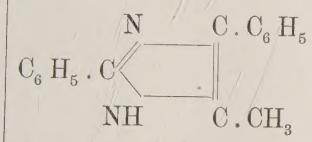
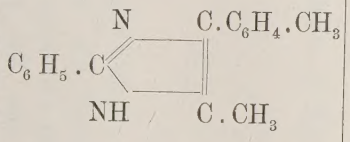
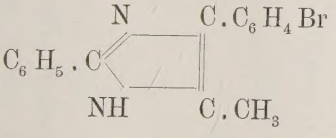
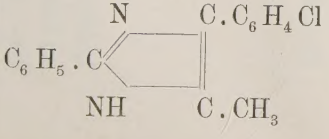
Durch Trocknen auf Thonplatten und Umkrystallisieren aus Alkohol bekam ich glänzende, weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 255 ° lag. Sie lösten sich

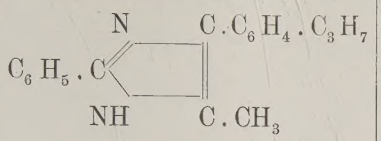
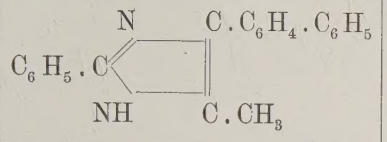
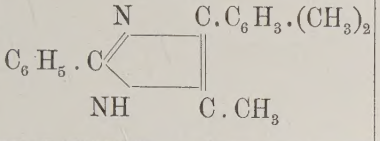
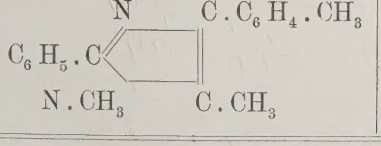
leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser und Chloroform.

Analyse.

0,2343 g Substanz brauchten 7,7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, entsprechend 0,027335 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18} H_{19} N_2 Cl$ (Mol.-Gew. 298,5)	
11,89 % Cl.	11,69 % Cl.

Smp.	Imidazol	Salzs. Salz	Platin-doppelsalz	Silbersalz	Nitro-verbindung	Jodmethylat
215°		Smp. 280°	Smp. 220°	Smp. 185°	Smp. 225°	Smp. 255°
219°		Smp. 260°	Smp. 210°	Smp. 200°	Smp. 240°	Smp. 282°
224°		Smp. 280°	Smp. 205°	Smp. 215°	Smp. 247°	
218°		Smp. 270°	Smp. 203°	Smp. 200°	Smp. 245—250°	

Smp.	Imidazol	Salzs. Salz	Platin-doppelsalz	Silbersalz	Nitro-verbindung	Jodmethylat
212°						
128°		Smp. 300°				
207°		Smp. 255°				
224°			Smp. 215°			

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung von Herrn Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Dr. Franz Kunckell, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu Teil wurden, auszusprechen.